

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-196064

(P2001-196064A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テリトリー (参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|--------------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 | |
| C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 | C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 B 1 0 1 F |
| C 2 3 C 16/26 | | C 2 3 C 16/26 | |
| H 0 1 M 4/02 | | H 0 1 M 4/02 | D |
| 審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-344597 (P2000-344597)

(22) 出願日 平成12年11月13日 (2000. 11. 13)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 - 5 6 7 1 8

(32) 優先日 平成11年12月10日 (1999. 12. 10)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞
575番地

(72) 発明者 沈 揆 允

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地

(72) 発明者 尹 相 榮

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地

(74) 代理人 100107308

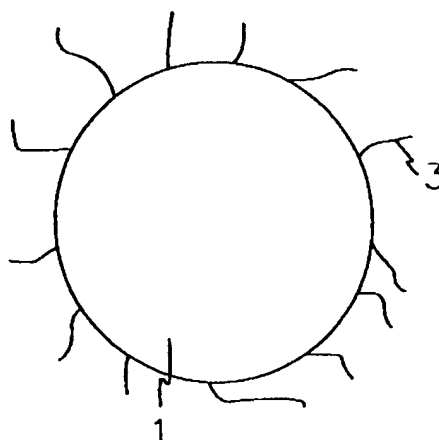
弁理士 北村 修一郎

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質間の電導度を向上させて高い極板密度のものでも優れた高率特性及び寿命特性を有するリチウム二次電池用負極活物質を提供し、この前記リチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に触媒がドーピングまたは分散され、炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブ3が生長した結晶質または非晶質炭素を含むリチウム二次電池用負極活物質。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に触媒がドーピングまたは分散され、炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブが生長した結晶質または非晶質炭素を含むリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項2】 前記炭素気相成長繊維は前記触媒をさらに含むものである請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項3】 前記触媒は遷移金属、半金属、非金属、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選択される一つ以上の物質である請求項1または2に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項4】 前記遷移金属はNi、Co、Fe、Mo及びCrからなる群より選択されるものであり、前記半金属はB、Al、Ga、Si、Sn及びBiからなる群より選択され、前記非金属はF、P、S、Se、Br、Kr、I及びXeからなる群より選択され、前記アルカリ金属はNaまたはKであり、前記アルカリ土類金属はMgまたはCaである請求項3に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項5】 前記負極活物質は表面に非晶質炭素シェルをさらに含むものである請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項6】 前記炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブは0.1~1000nmの長さを有するものである請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項7】 前記炭素ナノチューブは単重壁、多重壁またはコイル形態を有するものである請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項8】 結晶質または非晶質炭素と触媒元素またはその化合物を混合して表面に触媒元素またはその化合物がドーピングまたは分散された結晶質または非晶質炭素を炭化する段階、及び前記炭化された結晶質または非晶質炭素を炭素含有ガス存在下の300~1500℃で気相蒸着し、炭化された結晶質または非晶質炭素表面に炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブを形成する段階を含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項9】 前記炭化段階後及び気相蒸着段階前に、炭化された結晶質または非晶質炭素を還元する段階をさらに実施する請求項8に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項10】 前記結晶質または非晶質炭素は天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、ソフトカーボン及びハードカーボンからなる群より選択されるものである請求項8に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項11】 前記結晶質または非晶質炭素と触媒元

に混合する請求項8に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項12】 前記気相蒸着方法は化学的気相蒸着及びプラズマ気相蒸着からなる群より選択される請求項8に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法に関し、詳しくは優れた高率特性及び寿命特性を有するリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池の負極材料として使用する炭素材料は結晶度によって大きく非晶質炭素と結晶質黒鉛とに分類することができる。そのうち一般的に使用している結晶質黒鉛は再び人造黒鉛と天然黒鉛に分類することができる。人造黒鉛としては代表的にメゾカーボンマイクロビード(mesocarbon microbeads、MCMB)、メゾカーボン繊維(mesocarbon fiber、MCF)などを例に上げることができ、全てリチウム二次電池に代表的に用いられる負極材料である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この中で、天然黒鉛は結晶度が非常に優れているので初期放電容量が非常に優れているが、高い結晶度のために粉砕工程中にフレーク(flake)形状をもった材料を得ることとなる。従って、エッジ(edge)面で発生する非可逆容量の増加とともに極板の製造時に発生する圧搾現象が激しくて人造黒鉛系活物質に比べて活物質粒子の間の電解液浸透経路(path)を確保するのが非常に難しく、リチウムイオンの伝達路が長くなる短所がある。従って、寿命、特に、高率での寿命特性は球形や繊維型あるいは無定型を有する人造黒鉛に比べて非常に不良である。

【0004】特開平9-161776号、特開平8-7895号及び特開平8-69797号には活物質間の電導度を増加させて電池の寿命を向上させる方法が記述されている。この方法は無電解メッキでCu粒子などの金属粒子を黒鉛表層に形成させたり、Ni、Feなどの微粒子を黒鉛活物質に混合して負極極板として使用したりする方法である。しかし、金属微粒子の黒鉛表面メッキ方式としては活物質の形状に与える影響が非常に少なく高容量を出すための高密度の極板上では電導度の向上に限界があり、黒鉛及び炭素粉末と金属微粒子を混合する方式は大量のスラリー製造時に各物質間の密度差のために均一な混合が事実上不可能である。

【0005】本発明は詳述した問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は活物質間の電導度を向上

特性を有するリチウム二次電池用負極活物質を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、前記リチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】詳述した目的を達成するために、本発明は表面に触媒がドーピングまたは分散され、炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブが生長した結晶質または非晶質炭素を含むリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

【0008】本発明はまた、結晶質または非晶質炭素と触媒元素またはその化合物を混合して表面に触媒元素またはその化合物がドーピングまたは分散された結晶質または非晶質炭素を形成する段階、前記触媒元素またはその化合物がドーピングまたは分散された結晶質または非晶質炭素を炭化する段階、及び前記炭化された結晶質または非晶質炭素を炭素含有ガスの存在下の300～1500℃で気相蒸着して炭化された結晶質または非晶質炭素の表面に炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブを形成する段階を含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】本発明のリチウム二次電池用負極活物質は活物質表面に炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブが形成されている。このような炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブは活物質の間に微細な通路を形成することによって隣接した活物質間の電導度が向上する。従って、本発明の負極活物質は高率特性及び寿命が向上することができる。

【0011】本発明の負極活物質の構造を添付された図面を参考にさらに詳細に説明する。図1に示したように、本発明の負極活物質は結晶質または非晶質炭素1と前記炭素の表面に形成された炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブ3を含む。前記炭素の表面には触媒もドーピングまたは分散されている。前記炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブの長さは0.1～1000nmが好ましい。炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブの長さが0.1nm未満であれば、炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブ形成による効果が微小であり、1000nmを超過する場合には密度があまりにも低くなって最終活物質を利用した極板の製造が容易でない問題点がある。前記炭素気相成長繊維は炭素繊維が成長する過程で繊維内に前記触媒をさらに含むこともある。前記炭素ナノチューブは単重壁(single wall)1)、多重壁(multi wall)またはコイル(coil)形態でありうる。

【0012】前記結晶質または非晶質炭素の表面には非

に含むこともある。このように非晶質炭素シェルをさらに含む場合には図2に示されたように結晶質または非晶質炭素コア1とこのコア上に形成され、非晶質炭素及び触媒を含む層5が形成される。このような構造で炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブは前記層5で生長する。

【0013】このような構造の本発明の負極活物質を製造する方法を非晶質炭素前駆体の使用有・無によって詳細に説明する。

10 【0014】1) 非晶質炭素前駆体を使用しない場合
結晶質または非晶質炭素と触媒元素またはその化合物を混合する。触媒元素またはその化合物は液状で使用する
こともでき、固状で使用することもできる。液状で使用
する場合溶媒としては水、有機溶媒またはその混合物を
使用することができる。有機溶媒としてはエタノール、
イソプロピルアルコール、トルエン、ベンゼン、ヘキサ
ン、テトラヒドロフランなどを使用することができる。
20 結晶質または非晶質炭素：触媒元素との混合比率は99
～90：1～10重量%である。触媒元素の化合物を使用
する場合にもその化合物内に存在する触媒元素の重量
が前記範囲に属する量で使用する。触媒元素の量が1重
量%未満である場合には触媒元素を添加する効果が微小
であり、10重量%を超過する場合には触媒元素の異種
化合物が形成されてリチウムイオンを妨害することがあ
るので好ましくない。

【0015】前記触媒元素としては遷移金属、半金属、
非金属、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を使用
することができる。好ましくはNi、Co、Fe、Moま
たはCrの遷移金属、B、Al、Ga、Si、Snまた
30 はBiの半金属、F、P、S、Se、Br、Kr、Iま
たはXeの非金属、NaまたはKのアルカリ金属または
MgまたはCaのアルカリ土類金属を使用することがで
きる。前記触媒元素の化合物としては前述した触媒元素
を含みさえすれば、いかなる化合物も使用することがで
き、その例として酸化物、炭化物、硝酸化物などであり
うる。触媒元素化合物の具体的な例としては硝酸ニッケ
ルをあげる。

【0016】前記結晶質または非晶質炭素としては天然
黒鉛、人造黒鉛、コークス、ソフトカーボンまたはハー
ドカーボンを使用することができる。この中で結晶質炭
素を使用するのが電圧平坦性が優れており、特に、天然
黒鉛を使用するのが初期放電容量が非常に優れているの
でさらに好ましい。前記天然黒鉛と人造黒鉛の形状はフ
レーク(flake)、無定型、板状、球形または繊維
40 型でありうる。

【0017】前記混合方法としてはスプレー法、流動層
混合方法またはメカニカル混合方法を使用がある。前記混合
方法としてスプレー法または流動層混合方法を使用する場
合には、これらの方法が混合と共に乾燥が行われるので

記混合方法としてメカニカル混合法、特に湿式メカニカル混合法を使用する場合には混合物乾燥工程をさらに実施する。

【0018】このように混合及び乾燥工程が完了すれば、表層に触媒元素またはその化合物がドーピングまたは分散された結晶質または非晶質炭素が製造される。

【0019】表層に触媒元素またはその化合物がドーピングされるか分散された結晶質粒子または非晶質炭素粒子を炭化する。炭化工程は800~1200℃で2~24時間実施する。

【0020】触媒元素化合物として硝酸化物や炭化物を使用する場合には前記炭化工程の後に酸化工程をさらに実施する。この酸化工程はその後工程である還元工程を実施するために、触媒元素化合物が還元できる条件を作るための工程であるので、酸化物を使用する場合には実施する必要がない。酸化工程は空气中で実施し、本発明で使用了触媒元素の硝酸化物や炭化物が酸化できる温度で実施し、例えば触媒元素化合物に硝酸ニッケルを使用する場合には約400℃で実施する。この酸化工程で、触媒元素化合物である硝酸化物、炭化物は酸化物に転換される。

【0021】次いで、得られた結晶質または非晶質炭素を還元雰囲気中で熱処理する。熱処理は水素雰囲気中の還元雰囲気中で、300℃以上で実施することができる。この熱処理工程によって、酸化された触媒元素化合物は還元され、結果的に結晶質または非晶質炭素の表面に触媒元素だけが残るようになる。

【0022】次に、触媒元素層が表面に形成された結晶質または非晶質炭素を炭素含有ガス雰囲気中で気相蒸着を実施する。炭素含有ガスとしては炭素原料(carbon source)として脂肪族または芳香族化合物から由来するガスを使用することができ、その例としてはメタン、エタン、プロパン、ベンゼン、トルエン、ポリビニルアルコール、アセチレンから由来するガスを使用することができる。この蒸着段階は300~1500℃で実施することができる。蒸着時間は炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブが形成されるのに十分な時間に実施し、あまり長い時間実施する場合には繊維または炭素ナノチューブが過度に長くなり最終活物質の密度が低くなってこの物質を利用した極板製造が難しくなることがある。

【0023】前記気相またはイオン蒸着段階は熱化学気相蒸着(thermal chemical vapor deposition)のような化学的気相蒸着またはプラズマ化学気相蒸着(plasma chemical vapor deposition)のようなプラズマ気相蒸着を使用することができる。

【0024】前述したガス雰囲気、温度及び時間の条件下で蒸着を実施すれば、結晶質または非晶質炭素の表面

維または炭素ナノチューブが生長する。このように結晶質または非晶質炭素の表面に炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブが形成されれば、炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブの相互連結及びむつれによって活物質の間に微細な通路を形成することができるのでリチウムイオンの移動が容易になり、また炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブの電導度が優れているために隣接した活物質間の電導度を向上させることができる。

【0025】炭素気相成長繊維とは、熱分解過程を通じて流入された炭素原料が触媒上で触媒と炭素母材との化学的な電位差(chemical potential)によって、一種の繊維形態に育ったものである。炭素ナノチューブとは、前記成長繊維形成と同一な方法で触媒とその条件を調節して形成された、炭素がチューブあるいはシリンドラーのような形状を有するものであって、チューブの直径が普通1nm程度であるのでナノチューブと称する。炭素ナノチューブは巻かれた形態によって単重壁ナノチューブ(single-wall nanotube)、多重壁ナノチューブ(multi-wall nanotube)またはコイル型ナノチューブ(coil nanotube)に区別される。

【0026】熱化学気相蒸着方法をより詳細に説明すれば、結晶質または非晶質炭素をセラミックボートなどを反応容器に投入した後、300~1500℃で炭素含有ガスを流入することによって実施することができる。

【0027】炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブ成長蒸着工程が完結すれば、ガス雰囲気中を炭素含有ガスから不活性ガスに置換して冷却する。

【0028】2) 非晶質炭素前駆体を使用する場合
結晶質炭素、触媒元素またはその化合物と非晶質炭素前駆体を混合する。非晶質炭素前駆体は液状で使用することもでき、固状で使用することもできる。非晶質炭素前駆体を液状で使用する場合には、非晶質炭素前駆体と触媒元素またはその化合物を溶媒に溶解した後、この溶液と結晶質または非晶質炭素と混合する。前記溶媒としては水または有機溶媒を使用することができ、有機溶媒としてはエタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、テトラヒドロフランなどを使用することができる。この時、非晶質炭素または結晶質炭素と非晶質炭素前駆体の混合重量：触媒元素またはその化合物の重量の比率は99~80:1~20である。非晶質炭素または結晶質炭素と非晶質炭素前駆体の混合比は最終生成物の所望の物性によって適宜に調節することができる。

【0029】前記混合方法ではスプレー法、流動層混合法またはメカニカル混合法を使用することができる。前記混合方法としてスプレー法または流動層混合法を使用する場合にはこれらの方法が混合と共に乾燥が行われるので別途の乾燥工程を実施する必要はない。これに反

カニカル混合法を使用する場合には混合物乾燥工程をさらに実施する。

【0030】このように、混合及び乾燥工程を実施すれば、表層に非晶質炭素前駆体と触媒元素またはその化合物が混合されたコーティング膜が形成された結晶質または非晶質炭素が形成される。コーティング膜が形成された結晶質または非晶質炭素を500～1500℃で熱処理して表面が非晶質炭素でコーティングされ、触媒元素またはその化合物がドーピングまたは分散された結晶質または非晶質炭素を形成する。得られた結晶質炭素または非晶質炭素を用いて前述した非晶質炭素前駆体を使用しない方法と同一に炭化、酸化、還元及び蒸着工程を実施して非晶質炭素がコーティングされ、触媒元素がドーピングまたは分散された結晶質または非晶質炭素を製造する。

【0031】前述した工程で製造された負極活物質はその表面に炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブ形成触媒元素がドーピングされたり分散されており、また、炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブが形成されている。また、表面に非晶質炭素シェルがさらに形成されていることもあり、この非晶質炭素シェルによって結晶質炭素コアである黒鉛のエッジ面を保護することができるので黒鉛と電解液との非可逆反応を抑制することができる。

【0032】一般的に高容量を出すためには極板の密度が1.4g/cc以上になるように負極を製造しなければならないが、天然黒鉛を使用してこのように高い極板密度を有するように負極を製造すれば電解液浸透が難しく、リチウムイオン間の伝達路がなくなる問題点がある。つまり、活物質粒子間の電導度が減少して寿命特性、特に高率での寿命特性が低下する問題点があった。

【0033】従って、初期放電容量が非常に優れている天然黒鉛より寿命特性に優れた人造黒鉛が負極活物質としてさらに好適であるとされてきた。これに反し、本発明の負極活物質は表面に電導度が優れている炭素ナノチューブ及び炭素気相成長繊維が形成されることによって非常に高い電導度を有し、炭素ナノチューブ及び炭素気相成長繊維の相互連結及びもつれによって活物質の間に微細な通路を形成することができて極板上の活物質密度が高くて板状の黒鉛系活物質の高率特性及び寿命特性を向上させることができる。

【0034】以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例だけであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0035】(実施例1) 硝酸ニッケル20gを水に溶解した後天然黒鉛200gと混合した。この混合物をスプレードライして表層に硝酸ニッケル粒子が形成された黒鉛物質を得た。得られた黒鉛物質を800℃で炭化

せてニッケル酸化物が形成された黒鉛材料を得た。得られた黒鉛材料を500℃で水素を使用した還元過程を20時間程度経てNi粒子が表層に形成された天然黒鉛粉末を得た。得られた粉末をセラミックボートに入れて約600℃でアセチレンガスを流入して熱化学気相蒸着方法でNi触媒上に炭素気相成長繊維を生長させた。約30分間の反応後、アセチレンガスをアルゴンに置換し、炭素気相成長繊維が形成した粉末を常温まで徐々に冷却した。

10 【0036】(実施例2) 蒸着温度を600℃から900℃に変更したことを除いては前記実施例1と同一な方法で実施した。

【0037】(実施例3) ポリビニルアルコール20gと硝酸ニッケル20gを溶解した水と天然黒鉛200gを混合した後、スプレードライしてポリビニルアルコールと硝酸ニッケル粒子が混合されたコーティング膜を黒鉛表層に形成した。得られた黒鉛を900℃で熱処理して非晶質被膜を形成した。非晶質被膜が形成された黒鉛を用いて前記実施例1と同一な方法で炭化、酸化、還元及び蒸着工程を実施した。

20 【0038】(実施例4) 触媒として硝酸コバルトを使用したことを除いては前記実施例1と同一な方法で実施した。

【0039】(比較例1) 天然黒鉛だけを負極活物質として使用した。

【0040】(比較例2) 金属触媒を使用せずに炭素含有ガスだけを使用して900℃で黒鉛活物質の表面に蒸気蒸着したことを除いては前記実施例1と同一な方法で実施した。

30 【0041】実施例1、4及び比較例1の方法で製造された活物質の電導度を測定してその結果を表1に示した。

【0042】

【表1】

| | 電導度 (S/cm) |
|------|------------|
| 実施例1 | 59.3 |
| 実施例4 | 62.1 |
| 比較例1 | 23.5 |

40

【0043】表1に示したように、実施例1及び4の負極活物質の電導度が比較例1の天然黒鉛より2～3倍さらに高い。このように電導度が優れていることによって電池の高率特性と寿命を向上させることができる。これは次の電池の特性実験でさらに明確に分かる。

【0044】前記実施例1～4及び比較例1、2の方法で製造された活物質粉末をフッ化ビニリデン樹脂バインダーと混合してスラリーを作り、Cu箔集電体にキャストリングして負極極板を製造した。製造された負

m/g以上であった。この負極極板を120℃のオーブンで乾燥した。製造された負極活物質極板はリチウム金属フォイルを対極として使用し、電解液として1M LiPF₆/エチレンカーボネート/ジメチルカーボネートを使用してコイン型リチウム二次半電池を製造した。

【0045】製造されたリチウム二次半電池の0.2Cの速度の充放電の時、1目サイクル時の放電容量、充電*

*容量及び電池効率を測定した。また、1.0Cの速度で充放電の時、1目サイクル時の放電容量と初期容量に対する100目サイクル時の放電容量の比率を測定してその結果を下記の表2に示した。

【0046】

【表2】

| | 1目 サイクル 放電容量 (0.2C) [mAh/g] | 1目 サイクル 充電容量 (0.2C) [mAh/g] | 1目 サイクル 電池効率 (0.2C) [%] | 1目 サイクル 放電容量 (1.0C) [mAh/g] | 100目 サイクル 1.0C 初期容量 対放電 容量効率 [%] |
|----------|---|---|-------------------------------------|---|--|
| 実施例 1 | 345 | 383 | 90 | 340 | 83 |
| 実施例 2 | 348 | 382 | 91 | 342 | 85 |
| 実施例 3 | 361 | 384 | 94 | 358 | 82 |
| 実施例 4 | 352 | 383 | 92 | 345 | 83 |
| 比較例 1 | 322 | 398 | 81 | 268 | 51 |
| 比較例 2 | 330 | 440 | 75 | 308 | 59 |

【0047】前記表2に示したように、実施例1～4の方法で製造された負極活物質を利用した電池は、0.2Cの充放電速度で充放電する時、1目放電容量、充電容量及び電池の効率が初期容量が優れた天然黒鉛を使用した比較例1よりも優れている。特に、高率充放電(1.0C)時に比較例1の負極活物質を利用した電池は、放電容量が急激に減少する反面、実施例1～4の負極活物質を利用した電池は放電容量の減少が非常に少ない。これは比較例1の天然黒鉛はフレーク形状を有するので、圧延工程によって高い極板の密度を有するようになって電解液の浸透が遅くなり、これに伴いイオンの伝達速度及び電導度が落ちて高率特性及び寿命特性が低下するからである。これに反し、実施例1～4の負極活物質は表面に炭素気相成長繊維や炭素ナノチューブが形成されて活物質の間に微細な通路を形成すると同時に隣接した活物質間の電導が向上して高率特性と寿命特性が向上している。

【0048】また、触媒を使用せずに気相蒸着工程だけを実施した比較例2の場合には1目充電容量は(0.2C充放電時)実施例1～4の場合より優れているが、放電容量及び電池効率は実施例1～4より顕著に落ちることが分かる。また、実施例1～4の負極活物質を利用した電池は高率(1.0C)充放電時の放電容量も比較例※

※2より優れている。

【0049】同時に、実施例1～4の活物質を利用した電池が比較例1～2の活物質を利用した電池に比べて高率(1.0C)充放電時の初期容量対比100回目サイクル時の放電容量の効率も非常に優れていることが示された。従って、実施例1～4の活物質の高率寿命特性が比較例1及び2より優れていることが分かる。

【0050】

【発明の効果】前述のように、本発明の負極活物質は表層に炭素気相成長繊維または炭素ナノチューブが形成されており活物質の間に微細な通路を形成すると同時に隣接した活物質間の電導度が向上して高率及び寿命特性が向上した電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

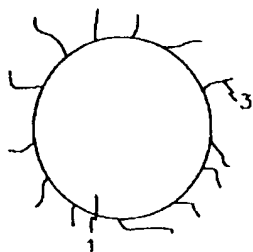
【図1】本発明の一実施例による負極活物質の構造を概略的に示した断面図

【図2】本発明の他の実施例による負極活物質の構造を概略的に示した断面図

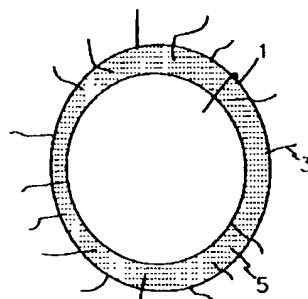
【符号の説明】

- 1 炭素コア
- 3 炭素ナノチューブ
- 5 非晶質炭素及び触媒を含む層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

// H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

テーマコード(参考)

Z

DERWENT-ACC-NO: 2001-650562
DERWENT-WEEK: 200205
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Negative plate active material for lithium secondary battery, contains crystalline substance or amorphous carbon, on which carbon vapor phase epitaxy fibers or carbon nanotubes are made to grow

INVENTOR: SIM, G Y; YOON, S Y

PATENT-ASSIGNEE: SAMSUNG DENKAN KK[SMSU], SAMSUNG SDI CO LTD[SMSU]

PRIORITY-DATA: 1999KR-0056718 (December 10, 1999)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|---------------|----------|-------|-------------|
| KR 2001055503 | July 4, 2001 | N/A | 000 | H01M 010/36 |
| A | July 19, 2001 | N/A | 007 | H01M 004/58 |
| JP 2001196064 | | | | |
| A | | | | |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---------------|-----------------|----------------|-------------------|
| KR2001055503A | N/A | 1999KR-0056718 | December 10, 1999 |
| JP2001196064A | N/A | 2000JP-0344597 | November 13, 2000 |

INT-CL_(IPC): C01B031/02; C23C016/26 ; H01M004/02 ; H01M004/58 ; H01M010/36 ; H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001196064A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - The negative plate active material contains crystalline substance or amorphous carbon on which carbon vapor phase epitaxy (CVPE) fibers or carbon nanotubes (3) are made to grow. A catalyst is doped or dispersed on the surface. The catalyst is chosen from transition metal, semi-metal, non-metal, alkali metal or alkaline earth metal.

DETAILED DESCRIPTION - The length of CVPE fiber or carbon nanotube is 0.1-1000 nm. The CVPE fiber further comprises a catalyst.